ÜBER

AROMATISCHE SULFINE.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITAT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 22. FEBRUAR 1907 VON

ALFRED DUTTENHÖFER

AUS MANNHEIM.

ACAD
LUDOVIC
BIBL

WÜRZBURG

C. J. BECKERs UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

1907.

Referent: Professor Dr. **W. Manchot.**

Vorstehende Arbeit wurde während des Winter- und Sommersemesters 1905/06 im chemischen Laboratorium der Genfer Universität unter Anleitung des

Herrn Dr. Kehrmann

ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet demselben meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das Interesse und die liebenswürdige Unterstützung, die er mir während der Arbeit angedeihen liess.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507204_0109

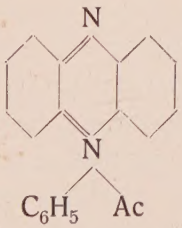
Arbeitsplan.

A. Aromatische Sulfine S. 22—43
B. Über Dimethylpyron S. 43—50
C. „ Methylenazur S. 50—57.

Einleitung.

Über aromatische Sulfine.

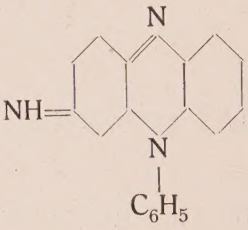
Die verschiedenen Klassen von Farbstoffen, welche unter dem Namen Aposafranine Safranine, Rosinduline bekannt sind, sowie auch die Mehrzahl der Induline der Aminoazobenzolschmelze, gehören vom Standpunkt der heutigen Kenntnisse zu der grossen Gruppe der Azoniumverbindungen. Man leitet sie sämtlich nach *Kehrmann*[1]) von den Salzen des Phenylphenazoniums entsprechend folgender Formel



bezw. von dessen Analogen und Homologen in der Weise ab, dass irgend welche Wasserstoffatome in p-Stellung zu dem dreiwertigen Azinstickstoff durch Ammoniak- oder Hydroxylreste ersetzt sind. Hiernach gehören sie dem orthochinoiden Typus an.

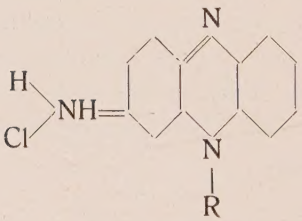
[1]) Ann. 322.

Nach der früheren Annahme dagegen wurden diese Farbstoffe als p. chinoide Körper aufgefasst und folgendermassen formuliert.



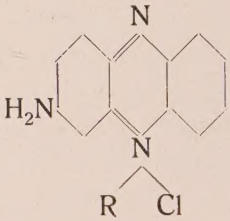
Der Unterschied kommt also in folgenden Formeln zum Ausdruck:

I.



parachinoid

II.



orthochinoid

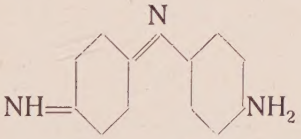
Die Formulierung I, in der das fünfwertige Stickstoffatom in dem Benzolkern angenommen ist, war jedoch nicht mehr länger haltbar, seitdem es gelungen ist die Grundsubstanz, das Phenylphenazonium, durch Eliminierung [1]) der Amidogruppe darzustellen. Ferner kann auch der starke Basencharakter dieser Verbindungen, der in vieler Hinsicht an den der quaternären Ammoniumverbindungen erinnert, nur durch die Annahme der Formel II erklärt werden, bei welcher die basischen Eigenschaften in der Azingruppe liegen.

---

[1]) Ber. 29. p. 2316.

Da nun für die obengenannten Safranine und Rosinduline die gleichen beweisführenden Reaktionen der Diazotierbarkeit der Amidogruppen ausgeführt werden konnten, wie bei dem eben beschriebenen Aposafranin so geht daraus hervor, dass auch sie als Orthochinonderivate aufzufassen sind.

Im Gegensatz zu diesen Azoniumverbindungen stehen die von *Nietzki*[1]) entdeckten und mit dem Namen Indamine belegten Körper, deren einfachster Vertreter bei der gemeinsamen Oxydation in der Kälte eines Gemenges von Anilin und p. Phenylendiamin entsteht und folgende Konstitution besitzt:



Die Richtigkeit dieser Formel ergibt sich aus folgenden Tatsachen:

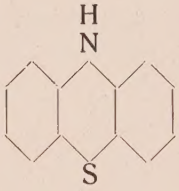
Der Körper wird durch Reduktionsmittel unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen in p. Diamidodiphenylamin $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ übergeführt. Die Beziehungen des letzteren zu seinem Oxydationsprodukt, dem Indamin, sind also die gleichen wie die des Hydrochinon zum Chinon, so dass das Indamin als substituiertes Chinondiimid anzusehen ist.

Dass die Amidogruppe die para Stelle zu dem Bindestickstoff einnehmen muss, ergibt sich aus dem

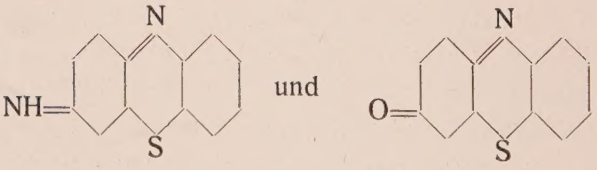
[1]) Ber. 10. p. 1157. Ber. 16. p. 464.

Umstande, dass Paradiamine auf Monoamine mit besetzter para Stelle nicht reagieren.

Den Indaminen stehen nun die Thiazine nahe. Sie unterscheiden sich aber von jenen durch die Gegenwart eines Schwefelatoms, welches nach *Bernthsen*[1]) in Orthostelle zum Diphenylaminstickstoff beide Benzolkerne miteinander verbindet. Sie leiten sich deshalb von der Grundsubstanz, dem Thiodiphenylamin ab.



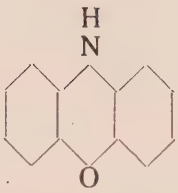
Da nun seine Amid- und Hydroxylderivate die Thiazinfarbstoffe also von ihm genau so abgeleitet werden wie die Indamine vom Diphenylamin, so wurde ihnen die parachinoide Struktur zugeschrieben. Also z. B.



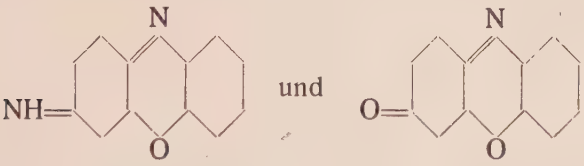
Was nun die Oxazinfarbstoffe betrifft, so sind auch sie als Amid- und Hydroxylderivate einer einfachen Substanz des Phenoxazins

---

[1]) Ann. 230, 73 u. 211. Ber. 16, 1025, 2896. 17, 611, 2854.

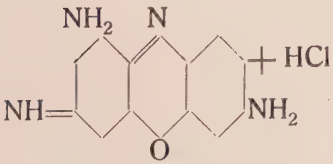


zu betrachten und leiten sich in ähnlicher Weise von demselben ab, wie die schwefelhaltigen Körper vom Thiodiphenylamin. Daher hat man auch die Oxazine parachinoid konstituiert. Also



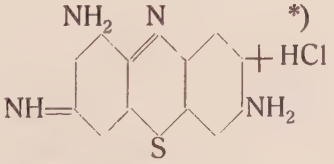
Bei dem fortgesetzten Studium mit diesen Farbstoffen hatte man nun auch verschiedentlich die Bemerkung gemacht, dass Thiazine sowohl wie Oxazine in mancher Hinsicht den Azoniumkörpern ähneln und von nachstehend chemisch gleich gebauten Körpern konnte *Kehrmann*[1]) folgende Ähnlichkeit in ihren Eigenschaften feststellen:

I.



Diaminophenoxazinchlorid.

II.



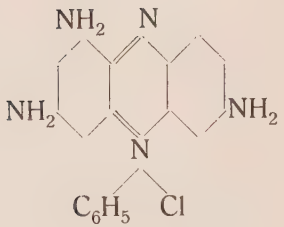
Diamindiphenthiazinchlorid.

*) Siehe Formel nächste Seite.

---

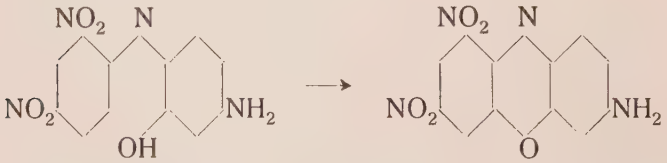
[1]) Ber. 32, 2601. Ber. 30, 1571.

III



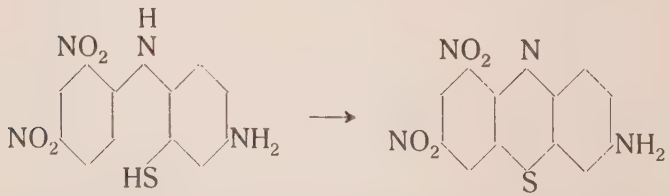
Isophenosafranin.

Erstlich ist ihre Entstehungsweise die gleiche. So bildet sich Körper I unter Ringschluss und Wasserabspaltung aus Picrylaminophenol



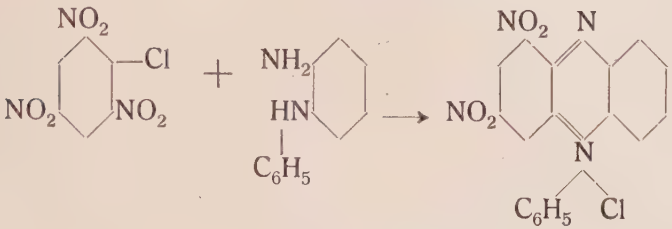
Durch Behandlung mit Zinnchlorür lassen sich leicht die beiden Nitrogruppen reduzieren und durch nachherigen Zusatz von Bromkalium konnte der Körper in Form seines Bromides isoliert werden.

Der entsprechende schwefelhaltige Körper wurde aus Picrylaminothiophenol



dargestellt und ergab schliesslich bei der gleichen Behandlungsweise wie oben das Chlorid des Körpers II.

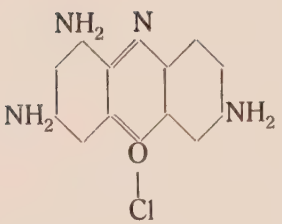
Um endlich Körper III zu erhalten, ging man von Picrylchlorid und Phenylorthophenylendiamin aus und reduzierte das erhaltene Produkt.

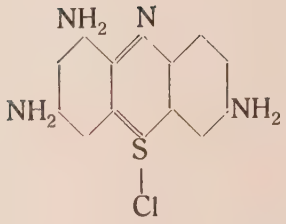


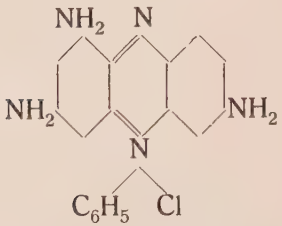
Alle drei Salze dieser Körper zeigen ferner die gemeinsame Eigenschaft sich in Wasser ohne Hydrolyse zu lösen, was folgendermassen dargetan wurde. Ihre wässrigen Lösungen wurden mit Äther durchgeschüttelt, derselbe blieb jedoch farblos. Auch auf Zusatz von Natriumacetat und Ammonkarbonat wies er keine Farbe auf. Dieselbe zeigte sich jedoch bei Zugabe von Natriumkarbonat und mehr noch bei Anwendung von Natronlauge. Daraus geht also hervor, dass in den drei Körpertypen basische Eigenschaften vorhanden sind, welche jedoch nicht von der Amidogruppe herrühren können, da der Basencharakter auch bei den Acethylderivaten erhalten bleibt.

Schliesslich ergab noch das Absorptionsspektrum dieser Farbstoffe eine weitgehende Übereinstimmung des Gesamtcharakters.

Angesichts dieser Tatsachen sah sich *Kehrmann* veranlasst die parachinoidformulierten Thiazine, wie Oxazine gleich den Azinen für die ja nur die orthochinoide Form in Betracht kommt, orthochinoid zu formulieren gemäss dem Schema:



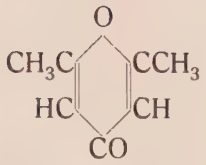




Mit dieser Neuaufstellung der Formeln kann jedoch der zweiwertigen Valenz des Schwefel- bezw. Sauerstoffatoms nicht mehr Genüge geleistet werden, sondern der ursprünglich zweiwertige Schwefel und Sauerstoff muss vierwertig werden und diesen kommen dann die salzbildenden Eigenschaften zu.

Wenn man nun auch gegen die Formeln der schwefelhaltigen Körper keine ernste Einwände machen konnte, da ja die vierwertige Valenz des Schwefels bewiesen ist, so schien der Schritt bezüglich der Oxazinderivate etwas gewagt, da es ja noch keinen definitiven Beweis für die Vierwertigkeit des Sauerstoffs gab.

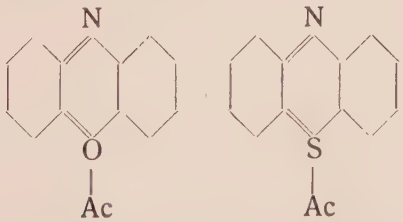
Allein man konnte sich dennoch mit der Theorie der Oxazine befreunden, da ja ein wichtiger Grund für die Annahme der vierwertigen Valenz des Sauerstoffs und seiner Basizität in einer Untersuchung über die salzbildenden Eigenschaften des Dimethylpyrons



von *Collie* und *Tickle* [1]) vorlag, die somit eine Hauptstütze für diese neue Theorie der Oxazinfarbstoffe wurde.

Bald darnach wurde auch insbesondere durch *von Baeyer* und *Villiger* die Beobachtung gemacht, dass viele sauerstoffhaltige Körper mit Säuren salzartige Verbindungen eingehen, die nur durch vierwertigen Sauerstoff erklärt werden können.

Zu diesen Erfahrungen konnte ferner *Kehrmann* [2]) durch eine Reihe von Versuchen in der Oxazinreihe und in der Thiazinreihe neue massgebende Gründe für die Richtigkeit seiner Theorie herbeischaffen. So ist es ihm gelungen, durch Oxydationsmittel wie Brom und Eisenchlorid aus Thiodiphenylamin und Phenoxazin die einfachen Salze des Phenazthionium und Phenazoxonium darzustellen.



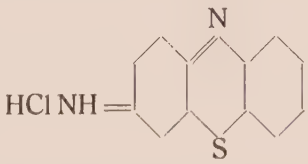
Der Zusammenhang der Farbstoffe mit diesen Grundsubstanzen ergibt sich daraus, dass Phenoxazin- und Thiodiphenylaminlösungen in Gegenwart von

[1]) Journ. chem. soc. 1899, 710.

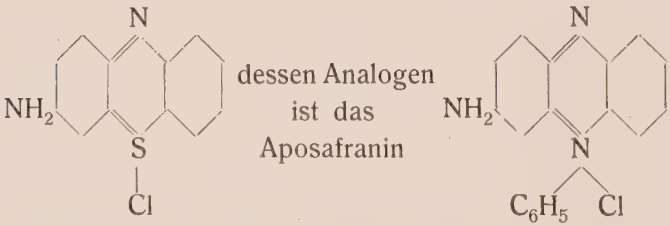
[2]) Ber. 33, 3293; 32, 2603; 34, 3293; 30, 2632.

Aminbasen und Oxydationsmittel durch letztere primär in Phenazoxonium- bezw. Azthioniumderivate verwandelt und dann durch Substitution der Aminbasen in Farbstoffe übergeführt werden.

Des weiteren liess sich das von *Bernthsen* entdeckte und sog. Imidothiodiphenylimid



diazotieren und mit Phenolen kuppeln. Hierdurch ist bewiesen, dass der Körper eine Amidogruppe besitzt, die keinen fünfwertigen Stickstoff im Benzolkern haben kann und der Körper vielmehr folgende Konstitution erhalten muss[1]).

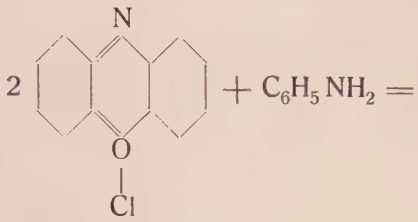


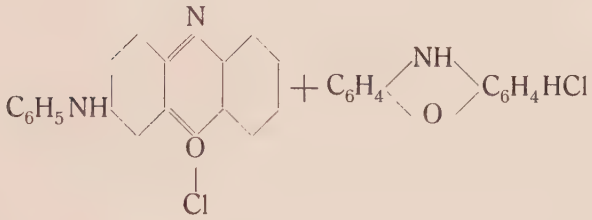
Wenn ferner in einem Körper wie Phenylphenazonium die zum Stickstoff paraständigen Wasserstoffatome leicht durch Alkyle oder Amin- und Hydroxylrest substituiert werden können und so aus einer unbeständigen Verbindung ein sehr beständiger Körper entsteht, so trifft man bei den Thiazinen und Oxazinen analoge Verhältnisse.

---

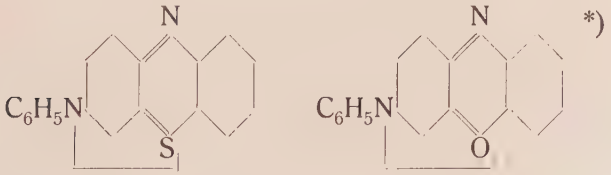
[1]) Ber. 30, 1571.

Auch zeichnen sich die Thiazine und Oxazine mit substitutionsfähigen Wasserstoffatomen aus durch eine grosse Leichtigkeit mit Alkalien und Aminbasen unter Farbstoffbildung zu reagieren. Dasselbe Verhalten zeigen die Azoniumderivate.

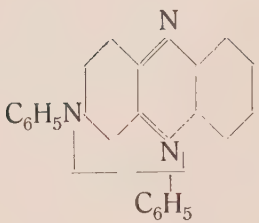




Schliesslich bilden die an tertiären Stickstoff amidierten und hydroxylierten Oxazin- und Thiazinfarbstoffe ebenso freie Basen in Form innerer Anhydride wie ihre Analogen in der Azoniumreihe, gemäss folgendem Schema:



*) Siehe Formel nächste Seite.



Die Basizität dieser Körper geht aus ihrem Verhalten dem Dimethylsulfat gegenüber hervor. Sie bilden nämlich mit demselben Additionsprodukte, welche den Charakter von Salzen besitzen.

Durch diese Tatsachen, die teils auf dem direkten Beweis beruhen, dass die parachinoide Formel der Thiazine und Oxazine ungeeignet ist, teils sich auf die grosse Analogie mit den zweifelsohne orthochinoiden Azoniumkörpern stützen, hat *Kehrmann* den Nachweis erbracht, dass seine Auffassungsweise von der Konstitution dieser Farbstoffe die berechtigste ist und vor der alten parachinoiden Formel bei weitem den Vorzug verdient.

Trotz dieses Beweismaterials, das Thiazin- und Oxazinfarbstoffe als Orthochinonderivate am wahrscheinlichsten erscheinen lässt, hält die grosse Mehrzahl der Chemiker nach dem Vorgang von *Bernthsen* und *Nietzki*[1]) an der alten parachinoiden Formulierung fest, welcher Ansicht letzterer auch in seinem Buch „Chemie der organischen Farbstoffe“ IV. Auflage, p. 187 beitritt, indem er sagt: „Wir müssen als Thiazine die den Indaminen entsprechende schwefelhaltige Körper bezeichnen, in denen der Parachinon-

[1]) Ann. 230, 166.

imidrest und nicht, wie häufig behauptet, der Schwefelstickstoffring, das Chromophor ist, und dass das Schwefelatom wohl hauptsächlich die Wirkung habe, das Molekül zu befestigen, das die den Indaminen eigene Spaltbarkeit durch Säuren aufhebe."

Auch *Hantzsch*[1]) hat sich in jüngster Zeit gegen *Kehrmanns* Thioniumformeln erklärt und der alten parachinoiden Formulierung der Farbstoffe das Recht zugesprochen, indem er neben anderem mit Bezugnahme auf *O. Fischer* und *Hepp* namentlich in einem von *Bernthsen* unter den Zersetzungsprodukten des Methylenblau gefundenen schwefelhaltigen Farbstoff, Methylenazur benannt, einen stichhaltigen Beweis gegen die Azthioniumtheorie zu haben glaubt.

Diesem Farbstoff kam von seinem Entdecker allerdings eine Formulierung zu, die als solche als Azthioniumkörper nicht hätte fungieren können. Allein, es stellte sich heraus, dass diese von *Bernthsen* nur vermutungsweise aufgestellte Konstitution des Methylenazurs, sich als irrig erwies. Herr Dr. *Kehrmann* sagte mir nämlich, dass in dem betreffenden Methylenazur eine Sulfongruppe nicht existieren könnte, dass man es vielmehr mit einem entmethylierten Methylenblau zu tun haben müsse. Meine auf seine Veranlassung und unter seiner Leitung angestellten diesbezüglichen Versuche erbrachten nun bald den Beweis, dass man in diesem Körper ein unsymmetrisches Dimethylthionin in den Händen habe, wodurch die Kehrmann'sche Ansicht ihre Bestätigung fand und Methylenazur als neuer Repräsentant der Azthionium-

[1]) Ber. 39, 155.

körper erscheint. Ist es mir auf diese Weise gelungen, einen wichtigen Gegenbeweis der Azthioniumtheorie aus dem Wege zu schaffen, so konnte ich andererseits auf die Anregung und die gütige Unterweisung von Herrn Dr. *Kehrmann* hin in der Auffindung der aromatischen Sulfine weitere massgebende Gründe für die Thioniumformeln erbringen.

Die interessanten, mit dem Namen Sulfine bezeichneten Verbindungen gehörten bis jetzt sämtlich der Fettreihe an, während solche mit aromatischen Radikalen unbekannt waren. Der Erfinder der aliphatischen Sulfine war *von Oefele*, der dieselben durch längeres Erhitzen im Sieden eines Gemenges aequivalenter Mengen von Alkyljodiden mit Alkylsulfiden erhielt. In Analogie mit den Alkylaminen nannte er sie „Sulfinbasen", während *V. Meyer* den Namen „Sulfoniumbasen" vorschlug, da er es für zweckmässig hielt, alle den Ammoniumbasen analoge Verbindungen durch die Endsilbe „onium" zu bezeichnen.

Während nun die allgemeine Darstellungsweise der aliphatischen Sulfine auf der leichten Additionsfähigkeit von Alkyljodiden an Alkylsulfide beruht, welcher Vorgang ja schon in der Kälte sich vollzieht, gelingt es nicht, irgendwelche Resultate auf dem gleichen Wege mit den aromatischen Sulfiden zu erzielen. Die dazu von mir angestellten Versuche, welche durch tagelanges Erhitzen im Einschmelzrohr bei 100 Grad vorgenommen wurden, blieben erfolglos. Auch ein zweiter Versuch, der in der Kälte durch wochenlanges Einwirken von Jodmethyl auf Diphenylsulfid ausgeführt wurde, wies auch keine Spur von einem Additionsprodukt auf.

Wendet man jedoch an Stelle der Alkyljodide, Dimethyl- bezw. Diäthylsulfat an, so erhält man ohne jede Schwierigkeit die gewünschten Additionsprodukte von Dimethyl- und Diäthylsulfat an die aromatischen Sulfide, aus deren wässerigen Lösungen durch Umsetzung mit geeigneten Reagentien die meist schwer löslichen Salze gefällt werden können.

Hierdurch ist also bewiesen, dass der Schwefel auch in einfachen Verbindungen an zwei aromatische Radikale gebunden auftreten kann, was bislang in Zweifel gezogen wurde.

Als kräftige Stützen der Oxoniumtheorie treten die nachfolgend beschriebenen Salze des Dimethylpyrons auf, da sie ein treffendes Beispiel für die Vierwertigkeit des Sauerstoffes bieten.

Experimenteller Teil.

A. Aromatische Sulfine.

Zu ihrer Darstellung wurde folgendes Verfahren eingeschlagen. Die berechneten Mengen Dialkylsulfats und des betreffenden aromatischen Sulfides wurden in einem Reagensglas, das, um die Feuchtigkeit abzuhalten, mit einem Chlorcalciumrohr versehen war, mehrere Stunden auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Das so erhaltene Additionsprodukt wurde erkalten lassen und mit reinem Wasser verschiedene Male ausgezogen. Versetzt man nun den wässrigen Auszug, der meist einen intensiv bitteren Geschmack besitzt, mit Reagentien, wie Platinchlorid, Goldchlorid, Natriumbichromat, Pikrinsäure u. s. f., so scheiden sich momentan die betreffenden schwerlöslichen Salze in krystallinischem Zustande aus. Versetzt man dagegen die Schmelzen der Dialkylsulfatadditionsprodukte mit heissem Wasser und kocht sie längere Zeit, so zersetzen sie sich allmählich und zwar in ihre Komponente, welcher Zerfall durch Zusatz von Alkalien quantitativ und binnen kurzer Zeit stattfindet. Auch

nach tagelangem Stehen trüben sich die wässrigen Lösungen dieser dialkylschwefelsauren Produkte, welche Trübung ebenfalls von dem fortschreitenden Zerfall der Lösung in die Komponenten entsteht.

I. Diarylmonoalkylsulfinsalze.

a) Additionsprodukte mit Dimethylsulfat.

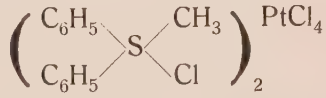
1. Diphenylmonomethylsulfinplatinchlorid.

Zu seiner Darstellung wurden molekulare Mengen von Diphenylsulfid und Dimethylsulfat und zwar 0,7 g des letzteren auf 1 g des ersteren vereint im Reagensglas, das zum Schutz gegen Feuchtigkeit mit einem Chlorcalciumröhrchen versehen war, auf dem Wasserbade bei Siedetemperatur erhitzt. Nach Verlauf von einer Stunde wurde das Gemisch, das sich in zwei Schichten getrennt hatte, nach dem Erkalten mit reinem kalten Wasser 4—5 mal ausgezogen und solange filtriert, bis die Flüssigkeit klar durch das Filter ging. Auf dem Filter blieb ein wasserunlösliches dickflüssiges Öl zurück, das bald zu langen farblosen Nadeln erstarrte. Das Filtrat, welches eine wässrige Lösung von dem methylschwefelsauren Salz des Diphenylsulfides ist, gemäss folgender Gleichung

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!S + SO_4(CH_3)_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!S.O.SO_2OCH_3$$

wurde nun mit Natriumchloroplatinatlösung versetzt. Es fiel sofort ein schwerer, gelblich weisser Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Wasser nachge-

waschen wurde. Sodann wurde das Salz zuerst im Exsikkator über Chlorcalcium längere Zeit stehen gelassen und dann erst im Trockenschrank bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es schmilzt bei 169 1/2°. Die Analyse ergab, dass man es mit dem Platindoppelsalz der Diphenylmethylsulfinverbindung zu tun hatte.



I. 0,3384 g Substanz gaben 0,0819 g Pt
II. 0,1402 g „ „ 0,1996 g CO_2 und 0,0417 g H_2O

Berechnet für $(C_{13}H_{13}S)_2PtCl_6$
C = 38,52%
H = 3,20%
Pt = 24,07%

Gefunden
C = 38,33% H = 3,30% Pt = 24,23%.

Während das Platinsalz ein in jeder Hinsicht beständiges Salz ist, zeigten die nachstehend beschriebenen Salze sich nicht einmal luftbeständig, so dass von einer Analyse abgesehen werden musste.

Das Bichromat kann durch Fällen mit Kaliumbichromatlösung in ziemlich hellgelben Flocken aus der Lösung des methylschwefelsauren Salzes erhalten werden, das sich jedoch schnell grünlich färbt und nach einiger Zeit ruhigem Stehens in Nädelchen sich ausscheidet, die aus Alkohol umkrystallisiert bei 129° schmelzen. Die Nadeln sind natürlich ein Zersetzungs-

produkt, offenbar durch Oxydation entstanden. Das Quecksilbersalz fiel als weisser Niederschlag aus.

Das Chlorid, zu dessen Darstellung folgender Weg eingeschlagen wurde, konnte nicht im krystallinischen Zustande erhalten werden. Eine möglichst stark konzentrierte Lösung von dem methylschwefelsauren Additionsprodukt wurde mit einem kleinen Überschuss einer konzentrierten Baryumchloridlösung versetzt, auf dem Wasserbade gelinde erwärmt und von dem entstandenen Niederschlag getrennt. Das Filtrat wurde nunmehr auf einem Uhrglas im Exsikkator über Schwefelsäure eingedampft. Es hinterblieb ein öliger Rückstand, der durch von neuem entstandenen Baryumsulfat verunreinigt war, und der behufs Trennung von dem schwefelsauren Baryum mit absolutem Alkohol aufgenommen, filtriert und von neuem über Schwefelsäure abgedampft wurde. Trotz dieser Reinigungsmethode und selbst nach wochenlangem Stehen schieden sich keine Krystalle ab, so dass das Chlorid nicht analysiert wurde. Charakteristisch für dasselbe ist sein ausgesprochener salzartig-bitterer Geschmack. In Wasser ist es, ebenso wie das Acetat, ohne Hydrolyse löslich.

Die Diphenylsulfinbase ist in Wasser leicht löslich, in Äther unlöslich, besitzt also den Charakter einer Thioniumbase.

2. α-Dinaphtylmonomethylsulfinsalze.

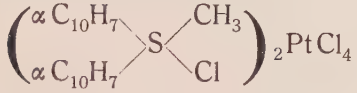
Als Ausgangsmaterial musste zuerst das α-Dinaphtylsulfid hergestellt werden. Die zu seiner Ge-

winnung geeignetste Methode ist die von *Armstrong*[1]), nach welcher in einer Retorte ein Gemenge von einem Molekül α-naphtalinsulfosaurem Natrium mit einem Molekül Rhodankalium der trockenen Destillation unterworfen wird. Man kann das Destillat ohne Kühlvorrichtung direkt in einem Kolben auffangen. Es geht zunächst ganz wenig Wasser und etwas Naphtalin über, dann folgt rasch, indem der ganze Retorteninhalt sich stark aufbläht, ein rötliches, dickes Öl, das α-Dinaphtylsulfid, das schnell in der Vorlage erstarrt, verunreinigt durch Naphtalin und α-Dinaphtylensulfid, einem von *Armstrong* nicht erwähnten Produkt. Um die Substanzen von einander zu isolieren, erhitzt man zuerst das Destillat auf Zusatz von Wasser in einer offenen Schale, um das Naphtalin zu verjagen, dessen vollständige Abwesenheit ja am Verschwinden des Geruches erkannt wird. Bei dem Aufkochen des Wassers ballen sich das α-Dinaphtyl- und α-Dinaphtylensulfid zu einer dicken, fettig anzufühlenden, klumpigen Masse zusammen, die dann leicht durch Abdekantieren von dem überschüssigen Wasser getrennt werden kann. Getrocknet erhitzt man nun das Gemenge in einem Kolben mit Alkohol und wenig Schwefelkohlenstoff. In dem Gemisch dieser beiden Lösungsmittel geht der grösste Teil der Substanz in Lösung, welches nichts anderes wie α-Dinaphtylsulfid ist, während α-Dinaphtylensulfid als gelber ungelöster Anteil zurückbleibt. Durch wiederholtes Extrahieren mit diesem Lösungsmittel geschieht die

[1]) Berichte 7, 407.

Trennung der beiden Körper vollständig. Aus der Lösung scheidet sich dann nach dem Erkalten das α-Dinaphtylsulfid in schönen, gelben Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisiert in völlig reinem Zustande erhalten werden können.

α-Dinaphtylmonomethylsulfinplatinchlorid.



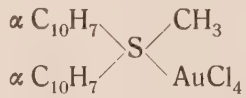
5 g von dem auf diese Weise gewonnenen α-Dinaphtylsulfid wurden zusammen mit 2,3 g Dimethylsulfat während 7 Stunden auf dem Wasserbade im Reagensglas erhitzt. Der Inhalt wurde alsdann mit Wasser aufgenommen, von dem unangegriffenen α-Dinaphtylsulfid filtriert, das noch in beträchtlichen Quantitäten vorhanden war und zu neuen Darstellungen benutzt werden konnte, und aus der Lösung das Platinsalz gefällt. Dasselbe fiel als schwerer, fleischfarbener Niederschlag aus, der in reinem getrockneten Zustande bei den genannten Mengenverhältnissen 1 g wog, was einer Ausbeute von 12% entspricht.
Smp. = 162—163°.

Analyse:

I. 0,3227 g Substanz gaben 0,1466 g $BaSO_4$
II. 0,2729 g „ „ 0,0526 g Pt
III. 0,0996 g „ „ 0,1812 g CO_2 und 0,0276 g H_2O

Berechnet für $\alpha(C_{21}H_{17}S)_2PtCl_6$	Gefunden
C = 49,90%	49,73%
H = 3,37%	3,08%
S = 6,33%	6,23%
Pt = 19,30%	19,28%

Aus der wässrigen Lösung des methylschwefelsauren Salzes konnte ferner das Pikrat in Form eines schönen gelben wolkigen Niederschlags erhalten, sowie das Chloraurat gefällt werden, das als gelbkrystallinische unlösliche Fällung sich ausschied und rasch getrocknet analysiert werden konnte.



Analyse:

I. 0,1873 g Substanz gaben 0,0570 g An

II. 0,1053 g „ „ 0,1516 g CO_2 und 0,0311 g H_2O

Berechnet für $\alpha C_{21}H_{17}SAnCl_4$	Gefunden
C = 39,43%	39,26%
H = 2,66%	3,23%
An = 30,67%	30,44%

Jedoch ist dieses Salz nicht ganz luftbeständig, es zersetzt sich langsam nach tagelangem Stehen, was sich durch das allmähliche Dunklerwerden der Oberfläche kundgibt.

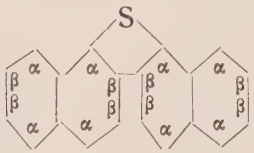
Ganz unbeständig ist das Bichromat, das offenbar schon beim Fällen eine teilweise Zersetzung erleidet. Es ist wasserunlöslich und orange-gelb bis orange-rot. Die Analysenresultate ergaben stets ungenaue Zahlen, was eben auf die Unbeständigkeit des Salzes zurückzuführen ist.

Schön liess sich an diesem Salz der Zerfall desselben in seine Komponente zeigen. Das frisch dargestellte Bichromat der Methyldinaphtylsulfinverbindung wurde in einem Kolben längere Zeit mit verdünnter Natronlauge am Rückflusskühler erhitzt. Schon während des Kochens scheidet sich das α-Dinaphtylsulfid in chemisch reinen, fast farblosen Nädelchen ab. Man fährt nun mit dem Kochen einige Zeit fort, lässt die Flüssigkeit erkalten, kehrt dann den Kühler um und destilliert etwa $^1/_3$ der Flüssigkeit ab. Das Destillat enthält nunmehr die andere Komponente des Additionsproduktes, den Methylalkohol, welchen man dadurch nachweist, dass man das Destillat auf ein ganz geringes Volumen reduziert, dasselbe dann in ein Reagensglas bringt, zum Sieden erhitzt und von den entweichenden Dämpfen des Methylalkohols eine Kupferoxydspirale reduziert. Hat man eine grössere Menge Bichromat angewandt, so lässt sich der Methylalkohol auch leicht durch Brennen nachweisen.

Oxalat und Eisensalz fielen nicht aus der selbst stark konzentrierten wässrigen Lösung des methylschwefelsauren Salzes aus.

Das oben als Nebenprodukt erhaltene α-Dinaphtylensulfid wurde nun durch Filtrieren von dem Gemisch von Alkohol und Schwefelkohlenstoff getrennt,

abgesaugt, getrocknet und aus wenig Benzol umkrystallisiert. Man erhielt es so in schönen, gelben Blättchen, die bei 225° schmolzen. Die Analyse zeigte, dass das Produkt rein war.



Analyse:

I. 0,1430 g Substanz gaben 0,4455 g CO_2 und 0,0550 g H_2O

II. 0,2834 g „ „ 0,2281 g $BaSO_4$

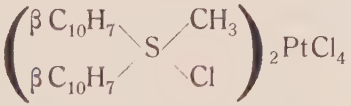
Berechnet für α $C_{20}H_{12}S$	Gefunden
C = 84,51%	84,97%
H = 4,22%	4,28%
S = 11,26%	11,03%

3. β-Dinaphtylmonomethylsulfinsalze.

Das Ausgangsmaterial, das β-Dinaphtylsulfid wurde analog dem α-Dinaphtylsulfid dargestellt, nämlich durch trockene Destillation molekularer Mengen von β-naphtalinsulfosaurem Natrium mit Rhodankalium in einer Retorte. Auch hier traten als Nebenprodukte Naphtalin und β-Dinaphtylensulfid auf. Die Trennung dieser Körper wurde in gleicher Weise wie bei dem α-Derivat beschrieben ist, vorgenommen. Das β-Dinaphtylensulfid liess sich mit dem schon durch *Henriques* bekannten identifizieren und schmolz, wie von demselben angegeben, bei 144°.

Das gewonnene und gereinigte β-Dinaphtylsulfid wurde dann weiter in berechneter Menge mit Dimethylsulfat behandelt, indem man genau so verfuhr, wie bei dem α-Derivat auseinandergesetzt ist. Auch hier zeigten sich die gleichen Erscheinungen, wie oben bei der Behandlung des α-Derivats beschrieben ist. Bei der Schmelze trat viel β-Dinaphtylsulfid nicht in Reaktion und wurde selbst bei einem angewandten Überschuss von Dimethylsulfat kaum merklich weiter angegriffen. Unterbrach man dagegen die Reaktion, zog das gebildete Additionsprodukt mit Wasser aus und filtrierte von dem β-Dinaphtylsulfid ab, so konnte letzteres nach dem Trocknen zu neuen Versuchen benutzt werden.

Das Platinsalz, das aus der Lösung gefällt wurde, konnte, ohne dass Zersetzung eintrat, bei 100° getrocknet werden und schmolz ungenau zwischen 136—146°. In Bezug auf seine Farbe ist es mit dem isomeren α-Derivat identisch, nämlich schön fleischfarben.



Analyse:

I. 0,1137 g Substanz gaben 0,2088 g CO_2 und 0,0345 g H_2O

II. 0,1035 g „ „ 0,0194 g Pt

III. 0,2021 g „ „ 0,0905 g $BaSO_4$

Berechnet für $\beta(C_{21}H_{17}S)_2PtCl_6$	Gefunden
C = 49,90%	50,10%
H = 3,37%	3,38%
Pt = 19,30%	18,79%
S = 6,36%	6,14%

Chloraurat und Bichromat fielen als Öle aus.

b) **Additionsprodukte mit Diäthylsulfat.**

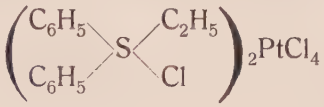
Ebenso wie mit Dimethylsulfat gehen die Sulfide des Phenyls, α- und β-Naphtyls auch mit Diäthylsulfat additionelle Verbindungen ein, welcher Vorgang nach folgender Gleichung stattfindet, z. B.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!S + SO_4(C_2H_5)_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!S.OSO_2.OC_2H_5$$

Auch hier wurden die Versuche auf dem siedenden Wasserbade in einem mit Chlorcalciumröhrchen versehenen Reagensglas ausgeführt. Die so erhaltenen nnd erkalteten Schmelzen wurden alsdann mit Wasser ausgelaugt, das das Additionsprodukt leicht aufnahm, und welchem durch dasselbe jener schon bei den methylschwefelsauren Verbindungen hervorgehobene charakteristisch bittere Geschmack verliehen wurde. Jedoch verlief die Einwirkung des Diäthylsulfats auf die Sulfide stets weniger glatt als mit dem Dimethylsulfat, was sich an der weit geringeren Ausbeute der betreffenden Platin- und Goldchloridsalze wie an den Bichromaten kundgab. Charakteristisch ist die durchweg hellere Farbe dieser Äthyldiarylsulfinsalze gegen-

über den Methyldiarylsulfinsalzen sowie ferner ihre weit tiefer gelegenen Schmelzpunkte, so dass sie nur im Exsikkator über Chlorcalcium bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden konnten. Wie die niederen methylschwefelsauren Additionsprodukte zersetzen sich auch diese äthylschwefelsauren wässerigen Additionsprodukte bei tagelangem Stehen in die Komponente, welcher Zerfall durch Kochen beschleunigt und bei Alkalizusatz rasch beendet werden kann.

I. Platindoppelsalz der Diphenyläthylsulfinverbindung.



Ein Gemenge von 1 g Diphenylsulfid wurde mit einem Gramm Diäthylsulfat längere Zeit im Reagensrohr auf 100° erhitzt. Man tut gut mit diesen Mengenverhältnissen zu arbeiten, obwohl die Theorie etwas weniger Diäthylsulfat (0,83 g) erfordert, als hier angewandt wurde, da es sich herausgestellt hat, dass ein kleiner Überschuss desselben die Ausbeuten etwas erhöht. Nach Beendigung der Schmelze wurde dieselbe mit kaltem Wasser extrahiert und die klar filtrierte Lösung, die das Additionsprodukt enthielt mit einer Lösung von Natriumplatinchlorid gefällt. Es konnten auf diese Weise 0,279 g hellrosanes Platinsalz der Äthyldiphenylsulfinverbindung erhalten werden, welches im Exsikkator getrocknet und analysiert wurde.

Analyse:

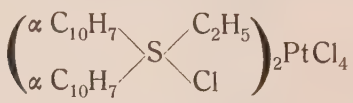
I. 0,1598 g Substanz gaben 0,0368 g Pt
II. 0,1811 g „ „ 0,2655 g CO_2 und 0,0617 g H_2O
III. 0,2433 g „ „ 0,1312 g $BaSO_4$

Berechnet für $(C_{14}H_{15}S)_2PtCl_6$	Gefunden
Pt = 23,16%	23,03%
C = 40,12%	39,98%
H = 3,58%	3,79%
S = 7,64%	7,39%

Das Chloraurat ist ein sehr schönes hellgelbes Salz, das sich jedoch im Exsikkator zersetzt.

Das Bichromat fiel als rötlichgelber Niederschlag aus der wässerigen Lösung des Additionsproduktes aus, wurde jedoch rasch grünlich und endlich schwarzbraun, so dass an eine Analyse nicht gedacht werden konnte.

2. α-Dinaphtyläthylsulfinplatinchlorid.

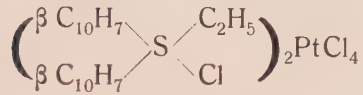


Dieses Salz, welches gelbbraune Farbe besitzt, hat den niederen Schmelzpunkt von 90°. Zu seiner Darstellung wurde Diäthylsulfat in der bekannten Weise an α-Dinaphtylsulfid addiert und aus diesem Additionsprodukt durch Umsatz mit Natriumplatinchloridlösung das α-Dinaphtyläthylchloroplatinat erhalten.

I. 0,0845 g Substanz gaben 0,0158 g Pt
II. 0,1642 g „ „ 0,3066 g CO_2 und 0,0554 g H_2O

Berechnet für $\alpha\,(C_{22}H_{19}S)_2PtCl_6$	Gefunden
C = 50,69%	50,92%
H = 3,66%	3,75%
Pt = 18,77%	18,69%

3. β-Dinaphtyläthylsulfinplatinchlorid.



Dasselbe wurde wie das Isomere aus β-Dinaphtylsulfid dargestellt. Die Ausbeute war auch hier eine ziemlich geringe. Aus 1 g β-Dinaphtylsulfid konnten nur 0,21 g von Äthyldinaphtylsulfinplatinsalz erhalten werden. Es ist ein hellrotes, wasserunlösliches Krystallpulver, das bei 85° schmilzt. Zur Analyse wurde es im Exsikkator getrocknet.

Analyse:

I. 0,1236 g Substanz gaben 0,2315 g CO_2 und 0,0412 g H_2O
II. 0,2526 g „ „ 0,0469 g Pt

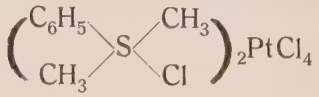
Berechnet für $\beta\,(C_{22}H_{19}S)_2PtCl_6$	Gefunden
C = 50,89%	51,16%
H = 3,66%	3,70%
Pt = 18,77%	18,60%

II. Monoaryl-Dialkylsulfinsalze.

Zur Darstellung dieser Körperklasse geht man am zweckmässigsten von den Bleisalzen des Thiophenols bezw. α- und β-Thionaphtols aus, versetzt diese mit einem kleinen Überschuss der berechneten Menge Dimethyl- oder Diäthylsulfat und erhitzt das Gemisch im Reagensglas auf dem Wasserbade. Das Ende der Reaktion, gewöhnlich nach 2—3 Stunden, erkennt man daran, dass die Masse durch ausgeschiedenes Bleisulfat vollständig weiss wird und die stets gelbe bis orangene Farbe dieser Bleisalze ganz verschwunden ist. Nunmehr extrahiert man das Reaktionsprodukt einige Male mit kaltem Wasser und filtriert von dem ausgeschiedenen Bleisulfat sorgfältig ab. Diese Lösung, die das Additionsprodukt der Dialkylmonoarylverbindungen enthält, zeichnet sich vor den Diarylmonoalkyladditionsprodukten durch ihre relativ grosse Beständigkeit aus, indem sie sich tagelang ohne eine Spur der Zersetzung zu zeigen, aufbewahren lässt. Auch beim Aufkochen tritt nur langsam eine Trübung ein, während ein Zusatz von Alkalien fördernd auf die Zersetzung einwirkt. Behandelt man die Lösung mit geeigneten Reagentien, so können daraus die verschiedenen Salze der Diäthylmonoarylsulfinverbindungen gefällt werden.

a) Dimethylarylsulfinsalze.

I. Phenyl-Dimethyl-sulfin-chloroplatinat.



Das als Ausgangsmaterial dienende Bleisalz des Thiophenols kann auf zweierlei Weise erhalten werden.

Man stellt sich entweder eine Lösung von Bleiacetat in Alkohol her, filtriert von etwaigen Verunreinigungen ab und versetzt die kalte alkoholische Lösung tropfenweise mit Thiophenol, wobei sich ein gelber Niederschlag des schwerlöslichen Bleithiophenols bildet.

Oder man kann auch das Thiophenol direkt zu Bleioxyd in äusserst fein zerriebenem Zustande hinzugeben, welches sich dann unter starker Erwärmung sofort zu der gelben Bleiverbindung umsetzt.

Dies auf die eine oder andere Art bereitete Bleisalz des Thiophenols wurde nun nach scharfem Trocknen zur Addition mit Dimethylsulfat verwendet und zwar wurde die Operation im Wasserbade bei 90—100° vorgenommen. Als Zwischenprodukt entsteht der Äther des Merkaptans, entsprechend der Gleichung

$$(C_6H_5S)_2Pb + 2\,SO_4(CH_3)_2 = 2\,C_6H_5.S.CH_3 + \underset{(O.SO_2.OCH_3)_2}{Pb}$$

welcher dann Dimethylsulfat addiert

$$C_6H_5.S.CH_3 + (CH_3)_2SO_4 = C_6H_5\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{\diagdown\!\diagup}}S - O.SO_2OCH_3$$

Das so gebildete methylschwefelsaure Salz des Sulfins — bei dem Versuche wurden 3,8 g Bleisalz mit etwas mehr als 2 Mol. Gewicht Dimethylsulfat angewandt — wurde in seiner wässerigen Lösung mit Platinchlorwasserstoff gefällt, wobei sich das

Doppelsalz in ziemlich erheblicher Menge ausschied. Es wurden nämlich 0,65 g davon erhalten. Da es etwas löslich in Wasser ist, fiel es erst bei einem Überschuss des Fällungsmittels aus und zwar in hübschen orangegelben Kryställchen. Nach dem Trocknen bei 100° wurde es zur Analyse gebracht. Es schmilzt bei 165 -166° unter Gasentwicklung zu einer gelbroten Flüssigkeit.

Analyse:

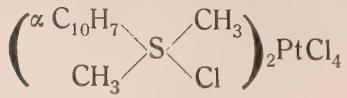
I. 0,1314 g Substanz gaben 0,0376 g Pt
II. 0,1387 g „ „ 0,1409 g CO_2 und 0,0357 g H_2O
III. 0,3565 g „ „ 0,2336 g $BaSO_4$

Berechnet für $(C_8H_{11}S)_2PtCl_6$	Gefunden
C = 27,98 %	27,8 %
H = 3,20 %	2,90 %
Pt = 28,34 %	28,69 %
S = 9,33 %	8,97 %

Wie alle Bichromate der aromatischen Sulfinverbindungen, so zeigte auch dieses Bichromat des Dimethylphenylsulfins eine Neigung zu baldiger Zersetzung, weshalb es nicht analysiert wurde.

Das Pikrat fiel als gelber, wolkiger Niederschlag aus.

2. α-Naphtalindimethylsulfinplatinchlorid.



Dasselbe wurde durch Addition in der Wärme von Dimethylsulfat an das orange-rote α-Thionaphtolbleisalz dargestellt. Das aus der Schmelze gewonnene Platinsalz ergab die befriedigende Menge von fast einem Gramm desselben aus 1,3 g Bleisalz nach dreistündiger Reaktion.

Schmelzpunkt 174°.

Analyse:

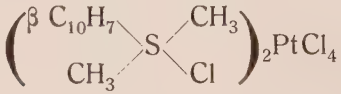
I. 0,1601 g Substanz gaben 0,0396 g Pt
II. 0,1063 g „ „ 0,1436 g CO_2 und 0,0339 g H_2O

Berechnet für $\alpha(C_{12}H_{13}S)_2PtCl_6$	Gefunden
C = 36,64%	36,85%
H = 3,30%	3,52%
Pt = 24,81%	24,73%

Eine zweite klar filtrierte wässerige Lösung des methylschwefelsauren α-naphtalindimethylsulfins von starker Konzentration wurde auf das Chlorid verarbeitet. Zu dem Zwecke wurde dieselbe mit einer nicht allzu verdünnten Baryumchloridlösung versetzt, wobei ein Überschuss derselben wohl zu vermeiden ist, und dann auf dem Wasserbade bei gelinder Temperatur erwärmt, um den vollständigen Zerfall des Additionsproduktes zu bewirken und in das Chlorid überzuführen. Nach kurzer Zeit wurde dann der entstandene Niederschlag des Baryumsulfats entfernt und das Filtrat auf einem Uhrglas im Schwefelsäureexsikkator verdampft. Nach 14 Tagen hinterblieb eine vollständig krystallinische Masse von dem Chlorid

des α-naphtalindimethylsulfins, die nur durch Spuren von Baryumchlorid verunreinigt war. Sie wurde mit absolutem Alkohol aufgenommen und von neuem im Exsikkator über Schwefelsäure abgedampft und nun erhielt man das Chlorid in langen weissen Nadeln. Es schmilzt bei 95° und ist hygroskopisch.

2. β-Naphtyl-Dimethyl-sulfin-chloro-platinat.



Dasselbe wurde wie das Isomere aus β-Thionaphtolblei dargestellt. Die Ausbeuten des Platindoppelsalzes sind noch höher als bei dem α-Derivat. 0,6 g Bleisalz ergaben nämlich 0,5 g von demselben. Es ist ein fleischrotes, in Wasser wenig lösliches Krystallpulver, das nach dem Trocknen unter Gasentwicklung zu einer tiefroten Flüssigkeit bei 177° schmilzt.

Analyse:

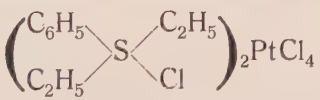
I. 0,22 g Substanz gaben 0,0545 g Pt
II. 0,1530 g „ „ 0,2048 g CO_2 und 0,0497 g H_2O
III. 0,3822 g „ „ 0,2354 g $BaSO_4$

Berechnet für $\beta\,(C_{12}H_{13}S)_2PtCl_6$	Gefunden
C = 36,64%	36,50%
H = 3,30%	3,62%
Pt = 24,81%	24,77%
S = 8,14%	8,44%

b) **Diäthylarylsulfinsalze.**

Um diese Art von Körpern darzustellen wurde genau so verfahren, wie oben bei den Aryldimethylsulfinen mitgeteilt ist und nur bei der Schmelze an Stelle von Dimethylsulfat das homologe Diäthylsulfat verwendet. Die diäthylarylschwefelsauren Additionsprodukte wurden wieder mit kaltem Wasser behandelt und aus den Lösungen mit Platinchlorwasserstoff die Doppelsalze gefällt. Diese weisen durchschnittlich eine hellere Farbe auf als die ihnen entsprechenden niederen Diäthylarylsulfine und sind ebenfalls beständig, so dass sie analysiert werden konnten. Die wässerigen Diäthylarylsulfinverbindungen zeigen ebenfalls eine recht grosse Beständigkeit bei gewöhnlicher Temperatur und zerfallen erst beim Erhitzen in die zu Grunde liegenden Sulfide und Äthylalkohol, welch letzterer sich leicht mittelst der Jodoformreaktion nachweisen liess.

I. Phenyldiäthylsulfinplatinchlorid.



1 g Thiophenolbleisalz wurden mit 2 Molekülen Diäthylsulfat während 5 Stunden vereint im Reagensrohr auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Die weiss gewordene Masse wurde alsdann mit kaltem Wasser extrahiert und auf das Platindoppelsalz verarbeitet. Es wurden 0,23 g davon erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 110°, so dass es, um einer Zersetzung vorzubeugen, nur über Chlorcalcium im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde.

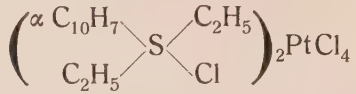
Analyse:

I. 0,1154 g Substanz gaben 0,1384 g CO_2 und 0,0436 g H_2O

II. 0,1528 g „ „ 0,0397 g Pt

Berechnet für $(C_{10}H_{15}S_2)PtCl_6$	Gefunden
C = 32,80%	32,70%
H = 4,04%	4,21%
Pt = 26,20%	25,98%

2. α-Naphtyldiäthylsulfinchloroplatinat.



Das α-Thionaphtolblei wurde mit der berechneten Menge Diäthylsulfat addiert und aus dem wässerigen Auszug das Platinsalz des α-Naphtyldiäthylsulfins hergestellt. Auch hier wurde von 1 g Bleisalz ausgegangen und die Ausbeute ergab sich als eine etwas höhere als bei dem phenyliertem. Es wurden nämlich 0,287 g von demselben erhalten, das bei 159° unter Gasentwicklung zu einer roten Flüssigkeit schmilzt.

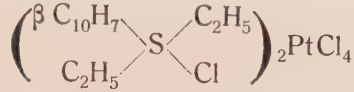
Analyse:

I. 0,1510 g Substanz gaben 0,2208 g CO_2 und 0,0548 g H_2O

II. 0,1934 g „ „ 0,0449 g Pt

Berechnet für $\alpha(C_{14}H_{17}S)_2PtCl_6$	Gefunden
C = 39,92%	39,80%
H = 4,04%	3,98%
Pt = 23,14%	23,23%

3. β-Naphtyldiäthylsulfinchloroplatinat.



Dies Salz wurde analog dem vorangehenden Isomeren dargestellt. Es ist hell-fleischfarben und zeigt einen sehr niedrigen Schmelzpunkt, der zwischen 88—93° liegt.

Analyse:

I. 0,1600 g Substanz gaben 0,2334 g CO_2 und 0,0628 g H_2O

II. 0,1874 g „ „ 0,0435 g Pt

Berechnet für $\beta(C_{14}H_{17}S)_2PtCl_6$	Gefunden
C = 39,92%	39,75%
H = 4,04%	4,35%
Pt = 23,14%	23,22%

B. Additionsprodukt des Dimethyl-pyrons.

Den Anstoss zu der nachstehenden Untersuchung auf die vierwertige Valenz des Sauerstoffs hat die im vorangehenden Abschnitt mitgeteilte bemerkenswerte Tatsache der leichten Additionsfähigkeit von Dialkylsulfaten an die aromatischen Sulfide gegeben; denn es war von vornherein sehr wahrscheinlich, dass ebenso wie die Schwefelverbindungen auch diejenigen Körper, die den Sauerstoff ätherartig gebunden enthalten, additionelle Verbindungen mit Dialkylsulfaten eingehen würden.

Versuche, die mit Diphenyloxyd bei Zimmertemperatur, sowie bei der des siedenden Wassers vorgenommen wurden, waren allerdings resultatlos.

Dagegen war die Verarbeitung von Dimethylpyron auf ein Additionsprodukt von Erfolg gewesen. Das für diese Versuche nötige Dimethylpyron stellte ich mir nach folgendem Verfahren her, welches ich im folgenden näher beschreibe, weil sie die Angaben über die anzuwendenden Mengen enthalten.

Der geeignetste und einfachste Weg ist folgender:

Man erhitzt in einem Rundkolben, der mit Rückflusskühler versehen ist, auf einem Drahtnetz chemisch reine Dehydracetsäure mit reiner, konzentrierter Salzsäure und zwar auf fünf Teile der letzteren ein Teil der ersteren. Man wartet bis zu dem Momente, in welchem die bei schwachem Sieden schmelzende Dehydracetsäure vollständig in Lösung gegangen ist, was gewöhnlich nach einer knappen Stunde der Fall ist und giesst nun den Kolbeninhalt in eine Abdampfschale über. Jetzt wird auf dem Wasserbade bis fast zur Trockene verdampft, der Rückstand mit ganz wenig Wasser aufgenommen und mit festem Natriumkarbonat genau neutralisiert, wobei sich das Dimethylpyron krystallinisch ausscheidet. Man saugt nach 24 Stunden ab, presst die Masse gehörig und krystallisiert aus wenig Alkohol um, aus welchem Lösungsmittel das Dimethylpyron in weissen, glänzenden, zentimeterlangen Nadeln sich ausscheidet. Die Ausbeute ist nach diesem Verfahren nahezu theoretisch.

I. Dimethylpyron-chlormethylat-platinchlorid.

Wie alle Pyrone, so besitzt besonders auch Dimethylpyron die eigentümliche Fähigkeit, durch Addition von Säuren in analoger Weise wie die Amine Salze zu bilden.

Es hat sich nun gezeigt, dass dasselbe nicht nur mit Säuren, sondern auch mit Dimethylsulfat additionelle Verbindungen eingeht und zwar geschieht dies leicht, wenn man diese Körper bei Zimmertemperatur aufeinander einwirken lässt. Das Experiment wurde folgendermassen ausgeführt:

12 g reines, fein gepulvertes und im Exsikkator getrocknetes Dimethylpyron wurde in einem kleinen Kölbchen mit 13 g Dimethylsulfat übergossen und das Gemisch verschlossen während 14 Tagen sich selbst überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit waren die Krystalle des Dimethylpyrons bis auf eine geringe Menge verschwunden; um nun auch diese in Lösung zu bringen, wurde noch eine kleine Quantität Dimethylsulfat hinzugefügt und abermals 14 Tage unter zeitweiligem Umschütteln stehen gelassen. Man erhielt so schliesslich eine honiggelbe, dicke, grünlich fluoreszierende Flüssigkeit, frei von Krystallen, die sich in wenig kaltem Wasser vollständig und klar löste, so dass sie nicht filtriert zu werden brauchte. Dieser wässrige Auszug des Sulfomethylats wurde sodann mit einer konzentrierten, filtrierten Lösung von Natriumplatinchlorid versetzt. Hierbei wurde ein dicker Kristallbrei von federartig miteinander verwachsenen Nädelchen vom Doppelsalz erhalten, der nach einigem

Stehen abgesaugt und mit etwas Wasser ausgewaschen und nochmals abgesaugt wurde und ergab nach dem Trocknen 5,04 g. Das Filtrat wurde auf gleiche Weise nochmals mit ebensoviel Natriumplatinchlorid versetzt, die Ausscheidung in derselben Weise behandelt und wog nach dem Trocknen 3,6 g. Das davon erhaltene Filtrat wurde mit festem Kochsalz abgesättigt und 2,4 g ausgeschieden und das Platinsalz in gleicher Weise behandelt. Das davon erhaltene Filtrat wurde nochmals mit Kochsalz gesättigt und mit konzentrierter Natriumplatinchloridlösung versetzt und ergab 1,3 g Kochsalz enthaltendes Platinsalz. Für die Analyse wurde das Salz bei gewöhnlicher Temperatur im Exsikkator getrocknet.

Analyse:

I. 0,1906 g Substanz gaben 0,1950 g CO_2 und 0,0601 g H_2O
II. 0,2741 g „ „ 0,0778 g Pt.
III. 0,1095 g „ „ 0,1376 g AgCl.

Berechnet für $(C_8H_{11}O_2Cl)_2 + PtCl_4$	Gefunden:
C = 28,00 %	27,91 %
H = 3,23 %	3,51 %
Cl = 31,04 %	31,01 %
Pt = 28,42 %	28,38 %.

Lässt man Dimethylsulfat in der Wärme auf Dimethylpyron einwirken bei der Temperatur des siedenden Wassers, so verläuft die Reaktion bei weitem rascher und die Krystalle des Dimethylpyrons sind schon nach 24 stündiger Einwirkung ganz in

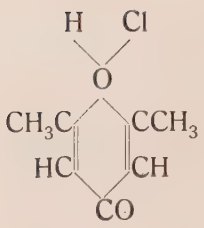
Lösung gegangen. Das erhaltene Additionsprodukt ist aber auch durch Nebenprodukte sehr verunreinigt, die sich bei dem Zusatz von Wasser zu der Schmelze in schwarzen Flocken ausscheiden. Filtriert man nun diese ab, so hat man in dem Filtrat ein Gemenge von unangegriffenem Dimethylpyron und dem Sulfomethylat desselben, welche sich jedoch beide wegen der verschiedenen Löslichkeit ihrer Platinsalze in Wasser wie in Alkohol gut trennen lassen. Fügt man nämlich zu dem wässrigen Extrakt des Additionsproduktes eine konzentrierte Natriumplatinchloridlösung, so fällt zuerst das schwerer lösliche Dimethylpyronchlormethylatplatinchlorid aus, das abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert wird, durch welche Prozedur es rein erhalten wird, da die kleinen Mengen Dimethylpyronchloroplatinat, die aus dem wässrigen Auszug mit auskrystallisiert waren, in der alkoholischen Mutterlauge hinterbleiben.

Das Platinsalz des Additionsproduktes schmilzt bei 158 $^1/_2{}^0$ zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit unter Gasentwicklung, jedenfalls Chlormethyl. In Äther ist dasselbe ganz unlöslich, während es aus Alkohol in schönen orangenen Blättchen krystallisiert.

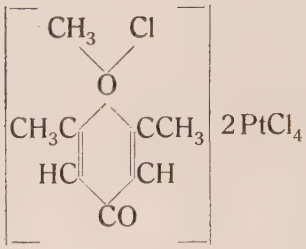
Collie und *Tickle*[1]) gaben bekanntlich dem Chlorhydrat des Dimethylpyrons die Formel I. Analog ist das von mir dargestellte Chloroplatinat resp. Jodmethylat zu formulieren.

---

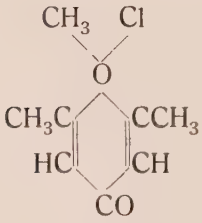
[1]) Journ. chem. Soc. 1899. 710.



I



II



III

2. Dimethylpyronjodmethylat.

Versetzt man eine kalte konzentrierte Lösung von dem Sulfomethylat des Dimethylpyrons mit dem doppelten Volumen einer gesättigten, wässrigen Jodkaliumlösung, so wird eine Ausscheidung gelblich weisser Krystallblättchen bewirkt, die sich durch Zusatz von festem Jodkalium bis zur vollständigen Sättigung der Lösung noch stark vermehren. Alsdann wurde die Krystallmasse abgesaugt, zuerst mit wenig Eiswasser, dann mit Alkohol, mit Äther—Alkohol, schliesslich mit Äther nachgewaschen. Nun wurden die Krystalle bis zur Gewichtskonstanz im Exsikkator getrocknet und analysiert.

Analyse:

I. 0,1667 g Substanz gaben 0,2179 g CO_2 und 0,0560 g H_2O.

II. 0,2526 g „ „ 0,2232 g AgJ.

Berechnet für $C_8H_{11}JO_2$	Gefunden
C = 36,09%	35,65%
H = 4,13%	3,73%
J = 47,74%	47,70%.

Wie die Analyse zeigt, sind also die Krystalle das Jodmethylat des Dimethylpyrons. Es sind atlasglänzende, gelblichweise Blättchen, die sich sehr leicht in kaltem Wasser lösen, weniger in Alkohol und in Äther ganz unlöslich sind. Auf Zusatz von letzterem in eine alkoholische Lösung des Jodmethylats erhält man dasselbe fast farblos in grossen Blättchen. Die wässrige Lösung des Dimethylpyronjodmethylats schmeckt salzig und bitter, dagegen nicht sauer, reagiert aber schwach sauer auf Lackmus.

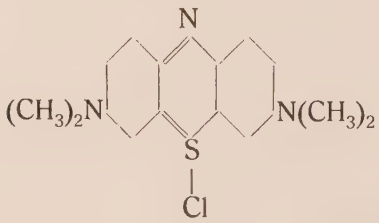
Das Salz des Dimethylpyronjodmethylats zersetzt sich auf 100° im Reagensrohr erhitzt glatt in seine Komponente, indem Jodmethyl unter Aufschäumen entweicht, was am Geruch erkennbar wird, während das Dimethylpyron nach dem Erkalten als weisser Krystallkuchen zurückbleibt und den genauen Schmelzpunkt von 132° zeigt. Die quantitative Durchführung dieses Versuches führte zu folgenden Resultaten:

1,2884 g Jodmethylat ergaben 0,5367 g chemisch reines Jodmethyl und 0,64209 g Dimethylpyron. Berechnet wurden 0,6007 g des ersteren auf 0,6877 g

des letzteren. Die geringen Verluste waren unvermeidlich infolge der leichten Flüssigkeit des Jodmethyls. Auch das Dimethylpyron ergab einen zu niederen Wert, da es nur sehr schwer zurückzuhalten ist, weil es schon unter 80° zu sublimieren beginnt.

C. Über Methylenazur.

Bernthsen[1]) fand im Jahre 1885, dass sich bei der Einwirkung von Ätzkalien, sei es in der Kälte oder Wärme, auf Methylenblauchlorid, einen Farbstoff der Thiazinreihe und nach *Kehrmann*s Azthioniumtheorie von folgender Konstitution

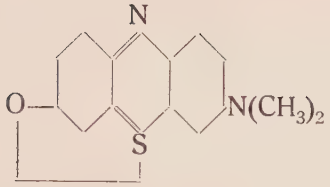


infolge seiner Zersetzung ein Körper von stark basischem Charakter bildete, den er mit dem Namen „Methylenazur“ bezeichnete.

Gleichzeitig mit diesem Azur entstehen aber immer noch Leucomethylenblau und Methylenviolett, das Dimethylderivat des Thionolins von folgender Zusammensetzung:

---

[1]) Ann. 230. p. 166.



Es gelang *Bernthsen* das Azur nach folgendem Verfahren von seinen Begleitern zu trennen.

Er versetzte in Wasser gelöstes Methylenblauchlorid mit der entsprechendes Menge von frisch gefälltem Silberoxyd und erhitzte das Gemenge am Rückflusskühler. Es schieden sich dabei beim Sieden grünlich schimmernde Krystalle von Methylenviolett ab, deren Menge sich bei längerem Kochen noch vermehrte. Nach zwei Tagen wurden die Krystalle abfiltriert, aus Alkohol umkristallisiert und ergaben zur Analyse gebracht obige Konstitution. Dass das Methylenviolett entmethyliert sein musste, war daran erkenntlich, dass sich beim Kochen Dimethylamin abspaltete, welches aufgefangen und in Form seines Platindoppelsalzes analysiert wurde.

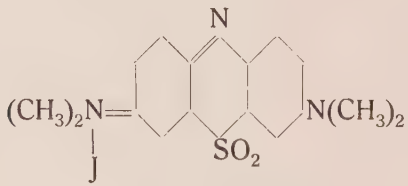
Die Mutterlauge des Methylenviolett enthielt nun Methylenazur verunreinigt durch Silberoxyd und noch geringe Mengen von Methylenviolett. Um es rein zu erhalten wurde folgendermassen verfahren. Zuerst wurde die wässrige Azurlösung mittelst Zinnchlorür vollständig reduziert, darauf mit warmem Alkohol versetzt, wobei das gebildete Azursalz fast vollständig in Lösung ging und ruhig erkalten lassen. Es schied sich nunmehr wieder aus und wurde in einer Wasserstoffatmosphäre filtriert, darauf in Salzsäure gelöst,

mit Eisenchlorid oxydiert und aus der Lösung mit Kochsalz gefällt. Darauf wurde der Farbstoff wieder in Wasser gelöst, von neuem mit einer Kochsalzlösung gefällt und schliesslich, da die Reindarstellung des Zinndoppelsalzes Schwierigkeiten bot, in das Jodid übergeführt. Zu dem Zwecke wurde die wässrige Azurlösung mit ein paar Tropfen verdünnter Salzsäure und Jodkalium im Überschuss versetzt, worauf der Farbstoff quantitativ in Form seines Jodids ausfiel.

Aus den Analysen, die ihm folgende Zahlen gaben:

C = 43,71 H = 3,73 N = 9,93 J = 29,86

leitete *Bernthsen* die Formel $C_{16}H_{18}N_3JSO_2$, zog den den Schluss daraus, dass man es mit einem Körper folgender Konstitution zu tun haben müsse:



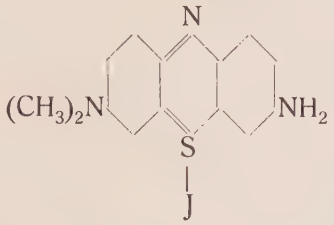
für den folgende Zahlen berechnet wurden:

C = 43,35 H = 4,06 N = 9,48 S = 7,22 J = 28,68.

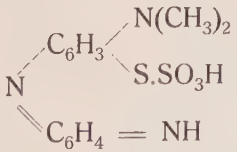
Da sich nun diese berechneten Zahlen bis auf den Jodgehalt mit den gefundenen Werten in Einklang bringen liessen, hielt *Bernthsen* diese Formel als die wahrscheinlichste und glaubte auch darin einen Beweis dafür zu haben, weil sich der betreffende Farbstoff in umso grösseren Quantitäten bildete, je mehr Silberoxyd angewandt wurde. Es musste also ein Oxydationsprodukt des Methylenblau sein, so glaubte er.

Eine Kontrolle dieser Formel schien nun zeitgemäss, da *Hantzsch*[1]) mit Bezugnahme auf *O. Fischer* und *Hepp* einen starken Beweis gegen *Kehrmann*s Azthioniumtheorie in diesem Körper zu haben glaubte, da ja hier dieselbe versagen müsse, da der Schwefel schon gesättigt sei.

Die von mir dazu angestellte Untersuchung führte jedoch zu dem Resultate, dass Methylenazur völlig identisch ist mit unsymmetrischen Dimethylthionin $C_{14}H_{14}N_3SJ$ und folgende Konstitution hat.



Dieses ist von *Bernthsen*[2]) durch langes Zusammenoxydieren der Sulfonsäure des Amidodimethylanilinmerkaptanzinks



mit salzsaurem Anilin unter Zusatz von Chromat oder Ferrichlorid und nachfolgendem Aussalzen des gebildeten Farbstoffs mit Kochsalz als bronzeglänzendes blaues Pulver erhalten worden und nach *Kehrmanns* Fassung obiger Formel entspricht.

---

[1]) Ber. 39, 155.
[2]) Ann. 251, 91.

Für diese Formel berechnen sich der Gehalt an Jod zu 32,2%. Wie man sieht ist er beträchtlich höher als der von *Bernthsen* gefundene, für den als Methylenazur bezeichnete Körper.

Auf diesen Umstand ist es zurückzuführen, dass *Bernthsen* dem Methylenazur obige Formel mit der Sulfongruppe erteilen konnte.

Neuerdings ist auch von *Bernthsen*[1]) darauf hingewiesen) bei einer wiederaufgenommenen Untersuchung über Methylenazur [ ], dass der Jodgehalt dieses Farbstoffes wesentlich höher sei als die in den Annalen 251,91 gemachte Angabe.

Um nun zu beweisen, dass also das sogenannte Methylenazur auch in der Tat reines unsymmetrisches Dimethylthionin ist, musste es zuerst in völlig reinem Zustande dargestellt werden; was anfänglich erhebliche Schwierigkeiten bot, da dasselbe, das ja, wie schon erwähnt, infolge der Zersetzung der Methylenblaubase entsteht, stets in Begleitung mit anderen Produkten wie Methylenviolett und Methylenlencoblau auftritt, für deren glatte Trennung erst ein Verfahren ausgearbeitet werden musste. Die Reindarstellung geschah nun folgendermassen:

In einem $1^1/_2$ Literkolben wurden 10 g chemisch reines Methylenblauchlorhydrat in einem Liter Wasser unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst und nach dem Abkühlen mit 10 ccm einer 40%-igen Natronlauge versetzt. Hierauf wurde die Lösung

[1]) Ber. 39, 1808.

2—3 Tage sich selbst überlassen und nur des öfteren umgeschüttelt um das gebildete Leucoblau zu oxydieren. Man erkennt die Einwirkung der Luft und die damit statthabende Oxydation sehr schön daran, dass die beim Umschütteln des Kolbens am Halse und an den Wandungen herablaufende Flüssigkeit allmählich die blaue Farbe der Methylenblaubase annimmt. Färbt sich dieselbe nun nicht mehr dunkler, dann hat man das Erkennungszeichen des Endes der Oxydation. Dann wurden nochmals 5 ccm Lauge derselben Konzentration hinzugefügt und einen weiteren Tag stehen gelassen. Nun wurde mit Essigsäure schwach sauer gemacht, mit Wasser stark verdünnt und auf 40—50° erwärmt. Aus dieser sauren Lösung konnte jetzt glatt das Methylenviolett, das sich ja bei diesem Verfahren bildet, entfernt werden und zwar im Scheidetrichter durch Ausschütteln mit Äther, jedoch weit zweckmässiger mit Chloroform. Letzteres löst das Methylenviolett leichter als Äther und färbt sich dabei fuchsinrot mit schöner ziegelroter Fluoreszenz. Nach 3—4 maligem Ausschütteln ist dann die Lösung frei von Methylenviolett. Nunmehr wurde zur Trennung des Azurs von dem stets noch restierenden Methylenblau vorgeschritten, was, wie folgt, geschah. Die essigsaure Lösung wurde mit verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht und von neuem mit Chloroform ausgeschüttelt. Jetzt erhielt man nur eine Lösung von der Azurbase in demselben, während die Base des Methylenblau in der wässerigen Lösung verblieb, die verhältnismässig nur noch schwach gefärbt war, ein Beweis dafür, dass die Zersetzung fast vollständig zu Ende geht.

Um nun das Methylenazur zu bekommen, wurde die Chloroformlösung, die tiefrot war, aber nicht fluoreszierte, mit wenig Wasser übergossen, einige Tropfen Eisessig hinzugefügt und kräftig durchgeschüttelt. Durch die wässrige Lösung des Azuracetats, die von dem farblosen Chloroform im Scheidetrichter getrennt wurde, wurde während kurzer Zeit ein Luftstrom gesaugt, um die darin gelösten Spuren von Chloroform zu verjagen. Nach Filtration wurde die violettblaue, wässrige Lösung des Azuracetats tropfenweise mit konzentrierter Salzsäure versetzt, bis eine Ausscheidung sichtbar wurde. Lässt man nun ruhig stehen, so scheidet sich das Chlorid des Azurs langsam in immer grösseren Mengen von schönen, metallgrünglänzenden Nädelchen aus, bis nach etwa 24 Stunden die Ausscheidung beendet ist. Nunmehr wird abgesaugt, von neuem in wenig Wasser gelöst und wiederum mit Salzsäure gefällt. Wiederholt man dies Umkrystallisieren 2 bis 3 Male auf die angegebene Weise, dann erhält man völlig reines Methylenazurchlorid.

Das so dargestellte Methylenazur wurde mit unsymmetrischen Dimethylthionin, das synthetisch dargestellt war, verglichen. Hierbei ergab sich die vollständige Identität dieser beiden Körper, wie aus folgenden Reaktionen hervorgeht.

1. Bei der gleichen Konzentration lösen sie sich beide in reiner konzentrierter Schwefelsäure mit der gleichen hellgrünen Farbe ohne jegliche Fluoreszenz.

2. Für beide ist charakteristisch das langsame Auftreten der metallgrünen Nadeln des Chlorides durch

konzentrierte Salzsäure aus der ziemlich konzentrierten wässrigen Lösung.

3. Ist nur ihren Basen in ätherischer- oder Chloroformlösung gemeinsam das begierige Anziehen der Kohlensäure aus der Luft zur Karbonatbildung, das in blauen Krystallen sich abscheidet.

An Stelle des unsymmetrischen Dimethylthionin konnten aber nach der Entstehungsweise auch symmetrisches Dimethylthionin und Trimethylthionin in Betracht kommen. Indessen sind diese Körper in ihren Eigenschaften von Methylenazur völlig verschieden. Denn erstlich fluoreszieren ihre Schwefelsäurelösungen und zeigen tiefere Farbentöne und zweitens scheiden sich aus ihren wässrigen Lösungen nur auf Kochsalzzusatz aus und dann momentan.

Lebenslauf.

Ich Alfred Duttenhöfer, evangelisch-lutherischer Konfession wurde am 10. Mai 1885 zu Mannheim geboren. Meine Eltern sind Kaufmann Alfred Duttenhöfer und Susette Duttenhöfer geb. Kehl. Vom siebenten Lebensjahre bis zum zehnten besuchte ich die Bürgerschule meiner Vaterstadt und trat ich im September 1894 in das dortige humanistische Gymnasium ein, in welchem ich das Maturitätsexamen im Juli 1903 ablegte. Im Oktober desselben Jahres bezog ich die Universität Genf, wo ich mich zum Studium der Chemie immatrikulieren liess und drei Semester blieb. Daselbst hörte ich die Professoren *Chodat, Duparc, Gräbe, C. E. Guye, Ph. A. Guye, Sarasin.*

Darauf liess ich mich in Freiburg i./Br. für das Sommersemester 1905 immatrikulieren und legte an dieser Universität im Mai 1905 das Verbandsexamen ab. An dieser Universität hörte ich die Prof. *Gattermann, Himstedt, Steinmann.*

Nach Genf zurückgekehrt und aufs Neue daselbst für das Wintersemester 1905/6 immatrikuliert, begann und vollendete ich im Sommersemester 1906 die vorliegende Dissertation über das von Herrn Dr. *Kehrmann* Assistent des Herrn Prof. *Gräbe* in Genf gestellte Thema.

Im Wintersemester 1906/07 bezog ich die hiesige Universität zwecks Ablegung meines Doktorexamens und hörte daselbst die Herren Professoren *Beckenkamp, Manchot, Wien.*

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle allen meinen hochverehrten Herren Lehrern, deren Unterricht ich während meiner Studienzeit genossen habe, meinen herzlichsteu Dank auszusprechen.

Die mündliche Doktorprüfung fand am 4. März 1907 statt.